

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-198377

(43)公開日 平成5年(1993)8月6日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/14

C 0 9 K 11/06

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数1(全 21 頁)

(21)出願番号 特願平4-205269

(22)出願日 平成4年(1992)7月31日

(31)優先権主張番号 7 3 8 7 7 6

(32)優先日 1991年8月1日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000846

イーストマン コダック カンパニー  
アメリカ合衆国、ニューヨーク14650、ロ  
チェスター、ステイト ストリート343

(72)発明者 スティーブン アーランド ハンスライク  
アメリカ合衆国、ニューヨーク 14625、  
ロチェスター、コリングスワース ドライ  
ブ 39

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外3名)

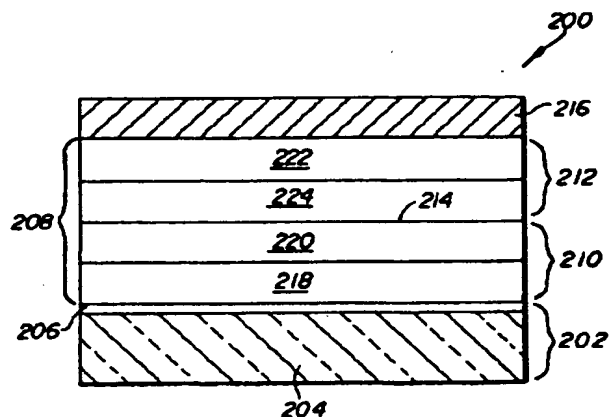
(54)【発明の名称】 内部接合形有機エレクトロルミネセント素子

(57)【要約】

【目的】 順に、陽極、有機正孔注入及び輸送帯域、有機電子注入及び輸送帯域、並びに陰極を含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子を開示する。

【構成】 有機電子注入及び輸送帯域は、陰極と接触している電子注入層、並びに電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれているビス(R<sup>S</sup>-8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソビス(R<sup>S</sup>-8-キノリノラート)アルミニウム(III)

(R<sup>S</sup>置換基は、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える置換8-キノリノラート環の結合を妨害するように選ばれる)を含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成る。五炭素環式芳香族蛍光色素を導入することによって、向上した動作安定性と、さらに短い青色波長における素子発光とが実現できる。



## 【特許請求の範囲】

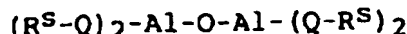
【請求項1】 順に、陽極、有機正孔注入及び輸送帯域、有機電子注入及び輸送帯域、並びに陰極を含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子において、

前記有機電子注入及び輸送帯域が、

陰極と接触している電子注入層、並びに、

電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれた、以下の式：

【化1】



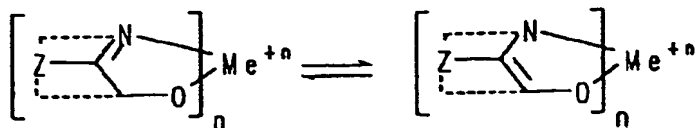
(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート環を表し、そして $R^S$ は、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える置換8-キノリノラート環の結合を立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)で示される電荷受容性化合物を含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成ることを特徴とする、内部接合形有機エレクトロルミネセント素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、内部接合形有機エレクトロルミネセント素子に関する。より詳細には、本発明は、有機媒体が、陰極に接触している電子注入及び輸送帯域と、陽極に接触している正孔注入及び輸送帯域との界面に形成された内部接合部を含有する形の有機エレクトロルミネセント素子に関する。

(I)



【0006】(上式中、Meは金属を表し、nは1~3の整数であり、そしてZはオキシ環を完成するのに必要な原子を表す)を満足する化合物として同定されている。

【0007】R-1；米国特許出願第4,539,507号明細書(第9欄、第14行~第16行)は、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(該金属はZn, Al, Mg、またはLiである)を開示している。実施例9における金属錯体はビス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムであり、そして実施例10ではビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウムである。

【0008】R-2；米国特許出願第4,769,292号明細書は、ルミネセント層が電荷受容性ホスト材料及び蛍光材料を含んで成る有機EL素子の構築について開示している。ホスト材料は、ジアリールプタジエン、スチルベン、蛍光増白剤、及び金属オキシノイド化合物の中から選択でき、以下に記載する化合物を好ましい実施態様の中に含めている：アルミニウムトリスオキシ

ノールミネセント素子に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセント素子(electroluminescent device；電界発光素子、以下EL素子としても称する)は、電極間に印加された電位差に応じて発光するエレクトロルミネセント媒体によって分割されている電極を含有する。集中的な研究と最近の一連の発明によって、成形加工可能性及び動作性能の両方の点で改善された特性を示す有機エレクトロルミネセント素子が開発されてきた。

【0003】現在の好ましい形状では、EL素子は、陽極、陽極と接触している有機正孔注入及び輸送帯域、有機正孔注入及び輸送帯域との接合を形成している電子注入及び輸送帯域、並びに電子注入及び輸送帯域と接触している陰極、を含んで成る。電極間に電位差をかけると、正孔及び電子が、それぞれ陽極及び陰極から有機帯域内に注入される。素子内部で正孔-電子再結合が起こる結果、発光する。

【0004】かなり望ましい水準の効率及び安定性を示すある種の有機EL素子は、金属オキシノイド電荷受容性化合物を使用して有機EL素子の電子注入及び輸送帯域を形成したものである。好ましい金属オキシノイド化合物は、以下の化学式：

【0005】

【化2】

ン、マグネシウムビスオキシシ、ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノ〕亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノ)アルミニウムオキシド、インジウムトリスオキシシ、アルミニウムトリス(5-メチロキシシ)、リチウムオキシシ、ガリウムトリスオキシシ、カルシウムビス(5-クロロオキシシ)、ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン、ジリチウムエビンドリジオン、1,4-ジフェニルプタジエン、1,1,4,4-テトラフェニルプタジエン、4,4'-ビス〔5,7-ジ(t-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)スチルベン、2,5-ビス〔5,7-ジ(t-ベンチル-2-ベンゾキサゾリル)チオフェン、2,2'-(1,4-フェニレン-ジビニレン)ビスベンゾチアゾール、4,4'-(2,2'-ビスチアゾリル)ビフェニル、2,5-ビス〔5-α,α-ジメチルベンジル〕-2-ベンゾキサゾリル〕チオフェン、2,5-ビス〔5,7-ジ(t-ベンチル)-2-ベンゾキサゾリル〕3,4-ジフェニルチオフェン、及びtrans-

スチルベン。

【0009】R-3；米国特許出願第4,720,432号明細書は、有機正孔注入及び輸送帯域が、正孔注入性ポルフィリン系化合物を含有する陽極と接触している層、並びに正孔注入層と電子注入及び輸送帯域との間に挿入された正孔輸送性芳香族第三アミンを含有する層を含んで成る、そのような有機EL素子を開示している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0010】R-4；米国特許出願第4,885,211号明細書は、電子注入及び輸送帯域に金属オキシノイド化合物を含有する改善された陰極を有する有機EL素子について開示している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0011】R-5；米国特許出願第4,950,950号明細書は、正孔注入及び輸送帯域が、(a)正孔注入性ポルフィリン系化合物を含有する陽極と接触している層、及び(b)正孔注入層と電子注入及び輸送帯域との間に挿入された正孔輸送性シラザンを含有する層、を含んで成る有機EL素子について開示している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。実施例にアルミニウムオキシネートが記載されている。

【0012】R-6；Kushiらの「ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)- $\mu$ -オキソ-ビス(2-メチル-8-キノリノラート)アルミニウム(III)の結晶及び分子構造」(J. Amer. Chem. Soc., 92(1), pp. 91-96 (1970))は、表題の化合物及びその類似化合物の調製について開示している。

【0013】(RPA-1)；共通に譲渡されたカナダ国特許第2,046,221号明細書「改善された陰極を有するエレクトロルミネセント素子(ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH IMPROVED CATHODE)」は、順に、陽極、有機正孔注入及び輸送帯域、有機正孔注入及び輸送帯域との接合を形成している有機電子注入及び輸送帯域、並びに有機電子注入及び輸送帯域と接触しているマグネシウムとアルミニウムとの混合物を含有する層を含んで成る陰極(アルミニウムが陰極層の少なくとも80%を占めている)、を含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子について開示している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0014】(RPA-2)；共通に譲渡されたカナダ国特許第2,046,220号明細書「安定化性陰極キャッピング層を有する有機エレクトロルミネセント素子(ORGANIC ELECTROLUMINESCENT

NT DEVICE WITH STABILIZING CATHODE CAPPING LAYER)」は、順に、基板、陽極、有機エレクトロルミネセント媒体、及び(アルカリ金属以外の複数種の金属を含有する)陰極を含んで成る有機エレクトロルミネセント素子について開示している。陰極は、少なくとも一種のアルカリ土類または稀土類金属を含有するキャッピング層と、仕事関数が4.0未満であるがキャッピング層中のアルカリ土類または稀土類金属よりは高い仕事関数を有する少なくとも一種の金属を含有する電子注入層とを含んで成る。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0015】(RPA-3)；共通に譲渡されたカナダ国特許第2,046,243号明細書「安定化陰極を有する有機エレクトロルミネセント素子(ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH STABILIZED CATHODE)」は、順に、基板、陽極、有機エレクトロルミネセント媒体、及び陰極を含んで成る有機エレクトロルミネセント素子について開示している。陰極は、仕事関数4eV未満を有する(アルカリ金属以外の)複数種の金属を含有する層を含んで成る。陰極を覆う保護層は、有機エレクトロルミネセント媒体の少なくとも一種の有機成分と、周囲湿分存在下で酸化され得る仕事関数4.0~4.5を有する少なくとも一種の金属との混合物を含んで成る。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0016】(RPA-4)；共通に譲渡されたカナダ国特許第2,046,439号明細書「安定化性溶解金属粒子陰極を有する有機エレクトロルミネセント素子(ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH STABILIZING FUSED METAL PARTICLE CATHODE)」は、順に、陽極、有機エレクトロルミネセント媒体、及び(アルカリ金属以外の複数種の金属から本質的に成り、その金属の少なくとも一種の仕事関数はインジウムの仕事関数よりも小さい)陰極を含んで成る有機エレクトロルミネセント素子について開示している。陰極は、インジウムを少なくとも80%含有し、且つ平均直径1 $\mu$ m未満及び変動係数20%未満を示す溶解金属粒子の層を含んで成る。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0017】(RPA-5)；共通に譲渡されたカナダ国特許第2,046,135号明細書「有機エレクトロルミネセント媒体を有するエレクトロルミネセント素子(ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH ORGANIC ELECTROLUM

INESCENT MEDIUM)」は、順に、陽極と、正孔輸送性芳香族第三アミンを含有する層を含んで成る有機正孔注入及び輸送帯域と、有機電子注入及び輸送帯域と、及び陰極とを含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子について開示している。正孔輸送性芳香族第三アミンは、少なくとも二種の第三アミン部分を含んで成り、そして少なくとも二種の縮合芳香環を含有する芳香族部分を第三アミン窒素原子に結合して有している。金属オキシノイド電荷受容性化合物は、R-2において電子注入及び輸送帯域を形成するために開示された化合物である。

【0018】(RPA-6)；同時に出願され且つ共通に譲渡された米国特許出願第738,777号明細書

「改善された青色発光内部接合形有機エレクトロルミネセント素子(I)(IMPROVED BLUE EMITTING INTERNAL JUNCTION ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICE(I))」は、順に、陽極と、有機正孔注入及び輸送帯域と、有機電子注入及び輸送帯域と、及び陰極とを含んで成る内部接合形有機EL素子について開示している。有機電子注入及び輸送帯域は、陰極と接触している電子注入層、並びに電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挿入されている、フェノラート配位子と二種のR<sup>S</sup>-8-キノリノラート配位子とを含有するアルミニウムキレート(R<sup>S</sup>置換基は、2個を超える置換8-キノリノラート環がアルミニウム原子に結合するのを妨害するように選択される)を含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成る。フェノラート配位子の存在が、素子の発光をスペクトルの青色領域へとシフトさせ、しかも発光効率を向上させる。五炭素環式芳香族蛍光色素を導入することによって、さらに短い青色波長における素子発光及び向上した動作安定性を実現することができる。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】有機EL素子の構築における初期の研究目的は、比較的低いレベルの印加電圧でエレクトロルミネセンスを示し且つ魅力的な水準の効率及び安定性を生み出す有機媒体構築用の物質を識別同

(II)

【0026】(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート環を表し、そしてR<sup>S</sup>は、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える置換8-キノリノラート環の結合を立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)で示される電荷受容性化合物を含んで成る青色発光ルミネセント層、を含んで成ることを特徴とする。

【0027】実施態様

本発明は、従来の緑色発光有機EL素子の動作効率を上回る青色発光有機EL素子に関する。

定することに向けられていた。これらの目的は、前記化学式Iを満足する金属オキシノイド化合物を選択して有機EL素子の電子注入及び輸送帯域を形成することによって最良に実現された。

【0020】これら初期の研究目的は満足されたので、可視スペクトルの所望の部分でエレクトロルミネセンスを提供することができる有機EL素子の構築に対して興味に向けられてきた。有機EL素子のスペクトルの青色部分における発光性能の悪いことが特別の興味を引いていた。

【0021】本発明の目的は、改善された発光効率を示す青色発光有機EL素子を提供することである。とりわけ、発光体として金属オキシノイド化合物を使用する最良の緑色発光有機EL素子を超える動作効率を示す有機EL素子を提供することを意図する。化学式Iを満足する金属オキシノイド化合物は最良の緑色発光有機EL素子を生み出す。しかしながら、以前には、青色エレクトロルミネセンスを達成する一方で、これらの物質の利点をどのように改良しあるいはさらに調和させることができるかということについては認識されていなかった。

【0022】本発明の別の目的は、従来の青色発光有機EL素子よりも高レベルの効率と高レベルの安定性を示す青色発光有機EL素子を提供することである。またさらなる目的は、より短い青色波長へとその発光をシフトさせた青色発光有機EL素子を提供することである。

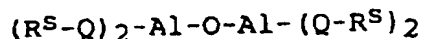
【0023】

【課題を解決するための手段及び作用】ある一態様において、本発明は、順に、陽極と、有機正孔注入及び輸送帯域と、有機電子注入及び輸送帯域と、並びに陰極とを含んで成る内部接合形有機エレクトロルミネセント素子に関する。

【0024】有機エレクトロルミネセント素子は、有機電子注入及び輸送帯域が、陰極と接触している電子注入層、並びに、電子注入層と有機正孔注入及び輸送帯域との間に挟み込まれている、以下の式：

【0025】

【化3】



【0028】「青色発光」や「緑色発光」という語句は通常の場合容易に理解し且つ識別されるが、純青色から純緑色にわたって連続した色相スペクトルが存在するので、正確に記述するためには定量的基準が必要である。この定量的基準は図1に示した1931C. I. E. 色度図によって提供される。1931C. I. E. 色度図は可視スペクトル範囲内の色相を定量する広く受け入れられている方法である。1931C. I. E. 色度図の詳細な説明は、Wyszecki及びStilesのColor Science. Concepts and Methods : Quantitative Data and Formul

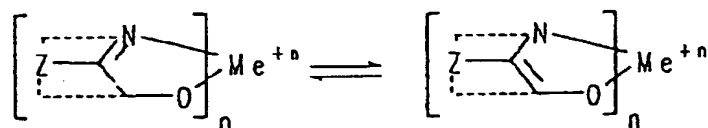
ae, 2nd Ed., Chapter 3, Colorimetry, Wiley, 1982, pp. 117-143に記載されている。より簡潔な説明は、James のThe Theory of the Photographic Process, 4th Ed., Macmillan, 1977, Chapter 19, II, B. Colorimetry, pp. 563-565 に記載されている。

【0029】図1を参照すると、380～770nmの範囲の完全に調和した単一色相が、可視スペクトルの飽和境界を規定する曲線を形成する。曲線境界内にある色相はある程度脱飽和されており、それらがより白色に傾いていることを意味している。x軸及びy軸は、各可視色相の位置を正確に定めるための記述子として使用されている。

【0030】本明細書で使用する語句「青色発光」は、色度図の430nmから499.2nmを通過して点D、C、B、及びAに延びて430nmに戻る点により規定される領域を指す。460nmから480nmを通過して点CからBに延びて460nmに戻る領域は視覚的に青色とされている。430nmから460nmを通過して点BからAに延びて430nmに戻る領域は視覚的に青味の紫色とされている。480nmから499.2nmを通過して点DからCに延びて480nmに戻る領域は視覚的に緑味の青色または青味の緑色とされている。点A、B、C、及びDの右側の領域は除外される。というのは、その色相は脱飽和されており視覚的に主に白色だからである。

【0031】本明細書で使用する語句「緑色発光」は、色度図の499.2nmから576nmを通過して点E及びDに延びて499.2nmに戻る点により規定される領域を指す。従来の緑色発光有機EL素子が発光するスペクトル領域はこの領域にある。499.2nmとD点により規定される境界の右側で観測される色相は緑色であり、一方576nmとE点により規定される境界の左側で観測さ

(I)



【0036】(上式中、Meは金属を表し、nは1～3の整数であり、そしてZはオキシソルを完成するのに必要な原子を表す)を満足する金属オキシノイド電荷受容性化合物を使用する場合に、最良の性能が実現される。

【0037】有用なキレート化オキシノイド化合物の例として、以下が挙げられる：

CO-1；アルミニウムトリスオキシソル

CO-2；マグネシウムビスオキシソル

CO-3；ビス〔ベンゾ〔f〕-8-キノリノラート〕亜鉛

CO-4；アルミニウムトリス(5-メチルオキシソル)

CO-5；インジウムトリスオキシソル

CO-6；リチウムオキシソル

れる色相は緑味の黄色である。

【0032】従来の緑色発光有機EL素子100を図2に示す。素子の陽極102が透明基板104と薄い透明導電層106とから構成されていることが示されている。陽極と接触している正孔注入及び輸送帯域110並びにその帯域110との接合部114を形成する電子注入及び輸送帯域112によって形成されている有機媒体108が、陽極を覆いそれと接触している。電子注入及び輸送帯域は陰極116と接触している。

【0033】動作において、陰極116を電氣的にバイアスして陽極102に対して負電位とすると、正孔が、陽極との界面における有機正孔注入及び輸送帯域110中に注入されて、この帯域を通過して接合部114へと輸送される。同時に、電子が、陰極116との界面における電子注入及び輸送帯域112中に注入されて、その注入された電子は接合部114に向かって輸送される。正孔と電子の再結合が接合部114に近接する電子注入及び輸送帯域内で起こり、その結果電子注入及び輸送帯域内でエレクトロルミネセンスが起こる。ルミネセンスの色相は、電子注入及び輸送帯域の組成によって決まる。放射された光は、いずれかの方向において、すなわち有機媒体、陰極、及び/または陽極の縁を通過して、有機EL素子から出ていくことができる。最も普通である図示した構造体では、主発光は透明陽極を通して起こる。

【0034】従来の有機EL素子100の電子注入及び輸送帯域112は、R-1、R-2、R-3、R-4、及びR-5(以降、まとめてR-1～5と称する)に開示されている様々ないずれの態様でもとり得るが、帯域112が以下の化学式：

【0035】

【化4】

CO-7；ガリウムトリス(5-クロロオキシソル)

CO-8；カルシウムビス(5-クロロオキシソル)

CO-9；ポリ〔亜鉛(II)-ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリニル)メタン〕

CO-10；ジリチウムエビンドリジオン

CO-11；アルミニウムトリス(4-メチルオキシソル)

CO-12；アルミニウムトリス(6-トリフルオロメチルオキシソル)。

【0038】各種の金属オキシノイドのうち最も好ましいものはアルミニウムのトリスキレートである。これらのキレートは、3個の8-ヒドロキシキノリンと1個のアルミニウム原子とを反応させることによって生成す

る。R-1~5に記載されているこのようなアルミニウム化合物の特別な例は、アルミニウムトリスオキシシ  
【別名、トリス(8-キノリノール)アルミニウム】及びアルミニウムトリス(5-メチルオキシシ)  
【別名、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム】である。これらのアルミニウムトリスオキシシは緑色発光性である。

【0039】本発明は、電子注入及び輸送帯域を形成するのに用いられている従来の緑色発光アルミニウムトリスオキシシの効率を向上させ、しかし青色発光有機EL素子を生み出す有機EL素子構成の発見に関する。

【0040】本発明の要件を満足する好ましい青色発光有機EL素子200を図3に示す。陽極202は、その好ましい態様において、上述の従来の陽極102と同様な透明基板204と導電層206から構成されている。陰極216もまた従来の陰極116と同一であることができる。

【0041】陽極と陰極の各々と接触し且つその間に広がっている有機媒体208は、正孔注入及び輸送帯域210と電子注入及び輸送帯域212とから成る。接合部214は帯域210と帯域212の界面に形成されている。

【0042】正孔注入及び輸送帯域210は、従来の便利ないずれかの態様をとることができ、そして所望であれば、対応する帯域110と同様に単一の材料から形成されることができる。示した好ましい構成では、正孔注入及び輸送帯域は、陽極と接触している正孔注入層218、並びに正孔注入層と電子注入及び輸送帯域との間に挿入された隣接する正孔輸送層220、から成る。単層式及び二層式の正孔注入及び輸送帯域が、先に引用し且つ参照として本明細書に取り入れているR-1~5に例示されている。特に好ましい正孔輸送層220は、少なくとも二つの第三アミン部分を含んで成る正孔輸送性芳香族第三アミンを含有し、しかも少なくとも二つの縮合

(II)

【0047】(上式中、Qは各場合において、置換8-キノリノラート環を表し、そしてR<sup>S</sup>は、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える置換8-キノリノラート環の結合を立体的に妨害するように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)で示すことができる。

【0048】8-キノリノラート環の一方または両方が立体妨害置換基以外の置換基を含有することはできる

芳香環を含有する芳香族部分を第三アミン窒素原子に結合して含んでいる。以下により詳細に説明するこのような正孔輸送性芳香族第三アミンは、共通に譲渡された同時係属カナダ国特許第2,046,135号明細書(発明の名称「ELECTROLUMINESCENT DEVICE WITH ORGANIC ELECTROLUMINESCENT MEDIUM」)の主題である。

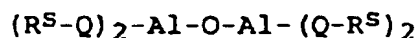
【0043】電子注入及び輸送帯域212は、陰極と接触している電子注入層222、並びに層222と正孔注入及び輸送帯域210との間に挿入された隣接する電子輸送層224、から形成されている。電子輸送層は、正孔注入及び輸送帯域210との接合部214を形成している。

【0044】電子注入層は、電子注入及び輸送帯域112を形成するのに従来より使用されているいずれの材料からでも形成できる。例えば、電子注入層は、本明細書に取り入れているR-1~5のいずれかに開示されている有機EL素子の電子注入及び輸送帯域を形成するのに用いられているいずれの材料からでも形成できる。電子注入層が化学式Iを満足する金属オキシノイド化合物から形成されることが特に好ましく、そしてその金属オキシノイド化合物がアルミニウムトリスオキシノイド化合物であることが最も好ましい。

【0045】電子輸送層は、電荷受容性化合物として役立つ青色発光性のビス(R<sup>S</sup>-8-キノリノラート)アルミニウム(III)-μ-オキソ-ビス(R<sup>S</sup>-8-キノリノラート)アルミニウム(III)(R<sup>S</sup>は、いずれのアルミニウム原子に対しても2個を超える8-キノリノラート環の結合をブロックするように選ばれた8-キノリノラート環置換基を表す)を含んで成る。これらの化合物は、以下の式:

【0046】

【化5】

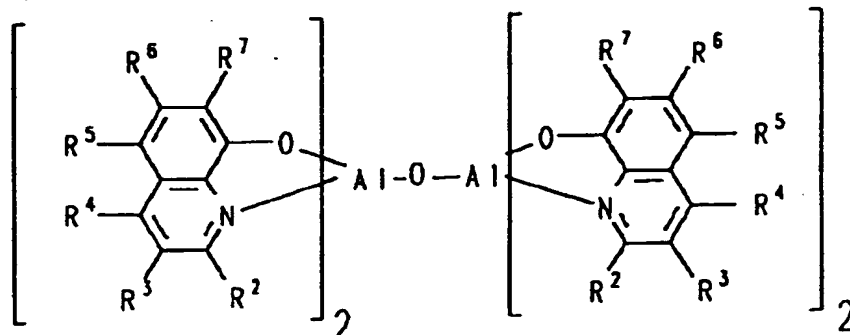


が、環のさらなる置換が、青色発光有機EL素子を実現するために必要であることはない。環一個当たり一個を超える置換基が立体妨害に寄与し得ることがさらに認識されている。各種の立体妨害置換基となり得るものは、以下の式:

【0049】

【化6】

(III)



【0050】(上式中、 $R^2 \sim R^7$ は8-キノリノラート環の2～7の各位置における置換可能性を表す)を参照することによって最も容易に想見される。環の4、5、及び6位における置換基は、1個のアルミニウム原子に3個の8-キノリノラート環が結合するのを立体的に妨害するには好ましくない配置である。環の3位または6位における大きな置換基は十分な立体障害を提供できることが期待されるが、かさ高い置換基の導入は、分子の性能を高めることなく分子量を実質的に増加させるので、全体の性能を低下させる。しかるに、環の2位は立体障害を提供するのに理想的に適しており、そしてこの位置では非常に小さな置換基(例えば、メチル基)でさえも効果的な立体妨害置換基を提供する。合成上の都合からは、立体妨害置換基が環の2位に配置されていることが特に好ましい。本明細書で用いる語句「立体妨害」は、 $R^5-Q$ 配位子がアルミニウム原子の第三の配位子としての包含に対しては競争できないことを示すのに用いられる。

【0051】非常に驚くべきことに、8-キノリノラート環に対する置換基が、有用な色相移動作用をもなし得ることが発見された。キノリン環は、縮合されたベンゾ環及びピラゾ環から成る。キノリン環のピラゾ環成分が1個以上の電子供与性置換基で置換されると、発光の色相が図1の軸499、2-Dから軸480-Cへ向かって移動する。すなわち、発光がスペクトルの緑色領域からより主要な青色発光へとシフトする。ピラゾ環のオルト位及びパラ位(すなわち、キノリン環の2位及び4位)における電子供与性置換基は発光の色相に特に影響を与えるが、一方、ピラゾ環のメタ位(キノリン環の3位)が発光の色相に与える影響は比較的小さい。実際に、所望であれば、青色発光特性を保持しながら環の3位に電子受容性置換基を配置できることが認められている。立体障害は電子供与性または電子受容性とはまったく無関係であって、 $R^2$ は理論上電子供与性基または電子受容性基のいずれの態様でもとり得るが、 $R^2$ を電子供与性基の中から選択することが好ましい。第二の電子供与性基 $R^4$ を付加することによって、スペクトルの緑色部分からさらに色相をシフトすることが達成される。 $R^3$ を存在させる場合には、合成上便利ないずれの態様

でもとり得るが、これもまた電子供与性であることが好ましい。

【0052】対照的に、キノリン環のベンゾ環成分の電子受容性置換基は、図1の軸499、2-Dから軸480-Cへと発光の色相をシフトする。こうして、キノリン環の5、6、及び7位における置換基の一部または全部は、存在する場合には、電子受容性であることが好ましい。

【0053】特定の置換基が電子供与性か電子受容性かを定めることは当業者にとって周知である。共通の部類の置換基をすべて反映する、数百の最も普通の置換基の電子供与性または電子受容性が測定され、定量され、そして文献に記載されている。電子供与性及び受容性の最も普通の定量化はハメット $\sigma$ 値に関するものである。負のハメット $\sigma$ 値を示す置換基は電子供与性であり、逆に正のハメット $\sigma$ 値を示す置換基は電子受容性である。水素のハメット $\sigma$ 値は0であり、他の置換基はそれらの電子受容性または供与性に直接関連して正方向または負方向に増加するハメット $\sigma$ 値を示す。本明細書に参照として取り入れるLangeのHandbook of Chemistry, 12th Ed., McGraw Hill, 1979, Table 3-12, pp. 3-134~3-138が、数多くの通常の置換基に対するハメット $\sigma$ 値を記載している。ハメット $\sigma$ 値はフェニル環置換を基準として割り付けているが、それらはキノリン環に対して電子供与性置換基及び電子受容性置換基を定性的に選択するのに実行可能な案内を提供する。

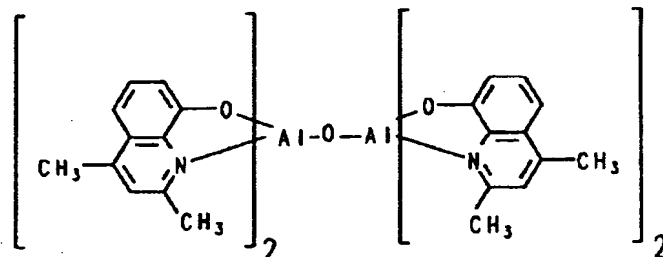
【0054】すべての因子、すなわち立体妨害性、合成上の利便性、及び電子供与性または受容性をまとめて考慮すると、 $R^2$ はアミノ、オキシ、または炭化水素置換基であることが好ましい。 $R^2$ がメチル基であり且つ唯一の8-キノリノラート環置換基である(すなわち、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、及び $R^7$ は各々水素である)場合でも、十分な立体障害が提供される。こうして、いずれかのアミノ基、オキシ基、または少なくとも1個の炭素原子を有する炭化水素基が、好ましい置換基に含まれる。いずれの炭化水素部分においても、存在する炭素原子数が10個を超えないことが好ましく、そしてそれが6個を超えないことが最適である。こうして、 $R^2$ は、 $-R'$ 、 $-OR'$ 、または $-N(R'')R'$ (式中、

R' は炭素原子数 1~10 個の炭化水素であり、そして R'' は R' または水素である) の態様をとることが好ましい。好ましくは、R<sup>2</sup> は 10 個以下の炭素原子を、そして最適には 6 個以下の炭素原子を含有する。

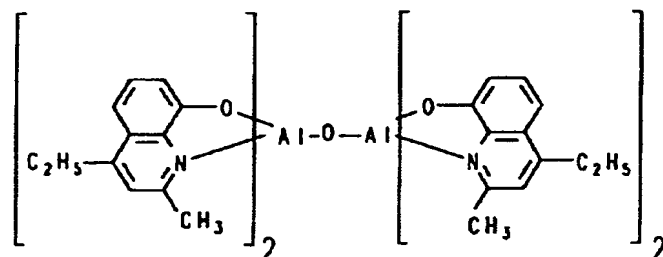
【0055】 R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> は、上述の理由によって、R<sup>2</sup> よりも広い範囲の態様をとり得るが、R<sup>2</sup> と同じ好ましい置換基群の中から選択することを特に意図する。環の 3 位及び 4 位の置換は必要ではないので、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はさらに水素であってもよい。

【0056】 環の 5, 6, または 7 位の置換は必要ではないので、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 及び R<sup>7</sup> は水素を表すことができる。好ましい態様では、R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, 及び R<sup>7</sup> は、合成上都合のよい電子受容性置換基、例えばシアノ、ハロゲン、並びに 10 個以下の、最も好ましくは 6 個以下の炭素原子を含有する α-ハロアルキル、α-ハロアルコキシ、アミド、スルホニル、カルボニル、カルボニルオキシ、及びオキシカルボニル置換基、から選択することができる。

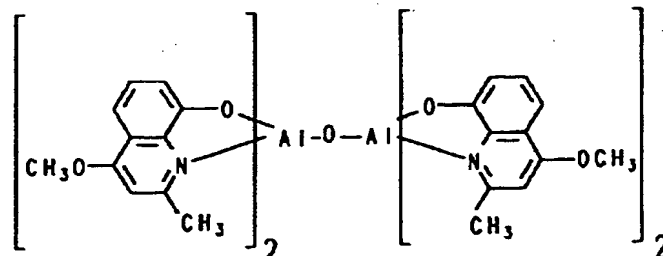
【0057】 以下の化合物は、前記式 III を満足する好



【0061】 BA-3 ; ビス (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)-μ-オキソ-ビス (4-エチル-2-メチル-8-キノリノラート) アル



【0063】 BA-4 ; ビス (2-メチル-4-メトキシキノリノラート) アルミニウム (III)-μ-オキソ-ビス (2-メチル-4-メトキシキノリノラート) アル



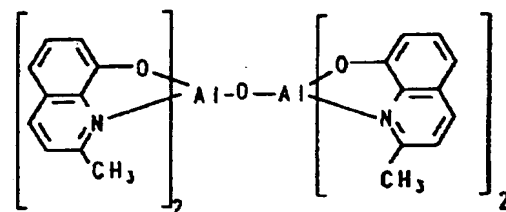
【0065】 BA-5 ; ビス (5-シアノ-2-メチル

ましい化合物の特別な例を構成する :

BA-1 ; ビス (2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)-μ-オキソ-ビス (2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)

【0058】

【化7】



【0059】 BA-2 ; ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)-μ-オキソ-ビス (2, 4-ジメチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)

【0060】

【化8】

ト) アルミニウム (III)

【0062】

【化9】

ミニウム (III)

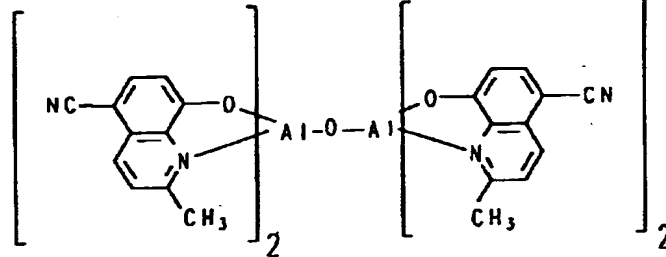
【0064】

【化10】

-8-キノリノラート) アルミニウム (III)-μ-オキ

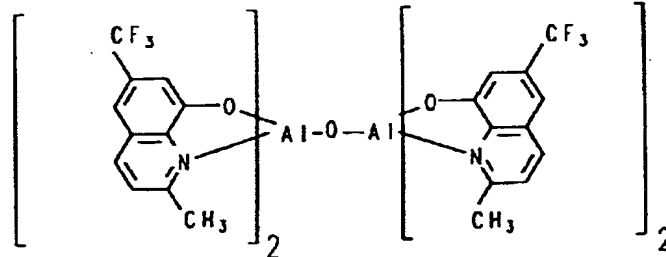


ソービス (5-シアノ-2-メチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)



【0066】  
【化11】

【0067】BA-6; ビス (2-メチル-5-トリフルオロメチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)  
I) -μ-オキソービス (2-メチル-5-トリフルオロ



メチル-8-キノリノラート) アルミニウム (III)

【0068】  
【化12】

【0069】電子輸送層224を省略することによって有機EL素子200を改変した場合には、有機EL素子は望ましい動作特性を示すが、青色発光性ではなく緑色発光性になる。電子注入層222を省略して層224全体が電子及び輸送帯域を形成する場合には、青色発光有機EL素子が形成されるが、その動作効率は著しく低下する。

【0070】青色発光性の前記式IIの物質を用いて電子輸送層224を形成することと、従来の電子注入及び輸送物質を用いて電子注入層222を形成することとを組み合わせた場合に、青色発光特性と向上した動作効率とが有機EL素子に付与されることが発見された。式IIの物質を使用して正孔注入及び輸送帯域との界面214を形成し、且つ電子注入層222が正孔注入及び輸送帯域と直接に接触しないように保つことによって、有機EL素子の発光の色相が接合部に沿って位置している式IIの物質によって制御される。式IIの物質が陰極216と直接接触すると、有機EL素子の動作効率が著しく低下する。しかるに、従来の物質、例えば式Iの物質を使用して電子注入層222を形成し、且つ式IIの物質を使用して電子輸送層224を形成すると、従来の緑色発光性物質を使用して電子注入及び輸送帯域全体を形成した場合よりも、動作効率が驚くほど顕著に向上する。

【0071】先に引用した米国特許第4,769,292号明細書(R-2)の教示(本明細書に参照として取り入れる)に従い、蛍光色素を電子輸送層224に導入することを特に意図する。一種以上の蛍光色素と式IIを満足する一種以上の化合物との青色発光性のいずれの組合せでも使用できる。青色発光を可能にする三種の明か

に異なる部類の組合せが可能である。

【0072】第一のカテゴリーでは、正孔及び電子のための好ましい再結合部位を提供するように選ばれた青色発光性蛍光色素用のホスト化合物として式IIを満足する電荷受容性化合物を組み合わせることによって、ルミネセント電子輸送層を構築することができる。この配置では、Tangら(R-2)が教示するホスト及び蛍光色素の関係が存在する。この関係では、蛍光色素により制御されている発光波長でルミネセント層中に受容された電荷(正孔及び電子)の収集体として、式IIの化合物が働いている。この関係が好ましい場合、蛍光色素が示す還元電位はホスト化合物が示すそれよりも負の度合が小さく、蛍光色素が示すバンドギャップ電位はホスト化合物が示すそれよりも低く、そしてホスト化合物と蛍光色素は分光学的に結合している(すなわち、ホスト化合物は、単独で用いられたときに、蛍光色素の吸収波長に対応する波長で発光することができる)。最適な結合のためには、ホスト化合物の極大発光波長が、蛍光色素の極大吸収波長に、±100nm以内で一致することが好ましく、そして±25nm以内で一致することが最適である。この場合、青色発光性の蛍光色素が必要である。というのは、発光の色相が蛍光色素によって完全に決まるからである。

【0073】第二のカテゴリーでは、式IIの化合物と蛍光色素との関係及び役割が単に反対となる。蛍光色素はホスト化合物として作用し、一方式IIの化合物は青色発光を担う。この関係が好ましいためには、式IIの化合物が示す還元電位はホスト化合物が示すそれよりも負の度合が小さく、式IIの化合物が示すバンドギャップ電位は

ホスト化合物が示すそれよりも低く、そしてホスト化合物と式IIの化合物は分光学的に結合している（すなわち、ホスト化合物は、単独で用いられたときに、式IIの化合物の吸収波長に対応する波長で発光することができる）。最適な結合のためには、ホスト化合物の極大発光波長が、式IIの化合物の極大吸収波長に、 $\pm 100\text{nm}$ 以内で一致することが好ましく、そして $\pm 25\text{nm}$ 以内で一致することが最適である。

【0074】蛍光色素または式IIの化合物からの単独発光を可能にするための第一及び第二のカテゴリの条件がいずれも十分に満たされない場合には、それぞれ上記第一及び第二のカテゴリにより期待されるように、蛍光色素と式IIの化合物とが各々他方の不在において発光する波長と同じ波長で発光する第三のカテゴリが存在する。この場合には、式IIの化合物と蛍光色素とが共に青色発光性であることが好ましい。

【0075】式IIの化合物の極大発光波長よりも短い波長で極大発光を示す蛍光色素を選ぶことによって、第一または第三のカテゴリの構成のいずれにおいても、より短い波長で発光する有機EL素子へのシフトが実現可能である。

【0076】まったく予想しないことであったが、少なくとも5個の縮合された炭素環式芳香環を含有する発光単位を有する蛍光色素（以降、五炭素環式芳香族蛍光色素と称する）を使用することによって、有機EL素子の向上された動作安定性が達成され、しかも青色発光のより短波長への移動が実現可能であることを発見した。この配置において、電子注入及び輸送帯域全体が式IIの化合物から構成されている有機EL素子と比較して、動作効率及び安定性が顕著に改善され、一方、電子注入層が式Iの化合物であり且つ電子輸送層が蛍光色素を欠いた式IIの化合物を含有する場合には、より低い安定性及びより高い動作効率が観測された。

【0077】本発明の一つの好ましい態様では、有機EL素子は、電子輸送層224がホストとしての式IIの化合物と少なくとも一種の五炭素環式芳香族蛍光色素とを含有する、第一カテゴリの構成となっている。

【0078】これらの五炭素環式芳香族蛍光色素が有機EL素子の発光波長を短くするのに非常に有利であることを発見した。第一カテゴリの配置において機能させるためには、蛍光色素がホスト化合物（この場合、式IIの化合物）の発光波長に対応する波長で吸収することが重要である。一方、すべての蛍光色素はそれが吸収した波長よりも長い波長で発光することが認められている。換言すると、色素はそれが吸収したエネルギーレベルよりも高いエネルギーレベルの光を発光することはできない。蛍光色素の最長波長吸収極大（以降、極大吸収と称する）と最短波長発光極大（以降、極大発光と称する）との差はStokesシフトとして知られている。蛍光色素のStokesシフトが大きいと、効率的な分光学

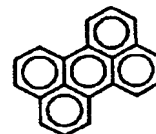
的結合を達成すること、及びさらに式IIの化合物よりも短い波長で極大発光を達成することが困難である。五炭素環式芳香族蛍光色素は、有機EL素子の発光をより短い青色波長へシフトさせるのに特に適している。というのは、該色素がその比較的剛性な発色単位によって80nmから20nm未満のStokesシフトを示すからである。こうして、五炭素環式芳香族蛍光色素の吸収極大が式IIの電荷キャリアー化合物の発光極大よりもわずかに20nm短い波長である場合でさえも、有機EL素子発光における浅色移動が実現可能である。好ましい五炭素環式芳香族蛍光色素は、式IIの電荷キャリアー化合物が示す発光極大よりも100~20nm短い波長で吸収極大を示すものである。

【0079】意図される五炭素環式芳香族蛍光色素は、発色単位を形成する少なくとも5個の縮合炭素環式芳香環を各々含有する。必須の5個の縮合環に付加される縮合炭素環式芳香環が動作特性を低下させることはない。好ましい発色単位は、環全体として、または他の芳香環と縮合して環を完成した、ペリレン、ベンゾペリレン、ベンゾクリセン、ベンゾナフタセン、ピセン、ペンタフェン、ペンタセン、ヘキサセン、またはアントラントレン環を含有する。典型的には、これらの色素は20~40個の環炭素原子を含有する。本発明の実施において使用を意図される、色素の発色単位または色素全体を形成し得る縮合炭素環式環化合物を以下に記載する。

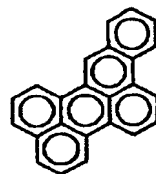
【0080】

【化13】

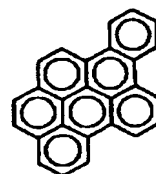
FD-1 ペリレン



FD-2 ベンゾ〔b〕ペリレン



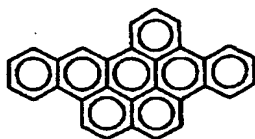
FD-3 ジベンゾ〔b, pqr〕ペリレン



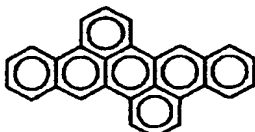
【0081】

【化14】

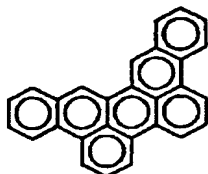
FD-4 トリベンゾ (fg, hi, st) ペンタセン



FD-5 ジベンゾ (fg, qr) ペンタセン



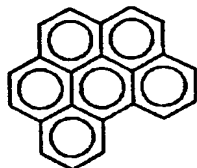
FD-6 ジベンゾ (fg, ij) ペンタフェン



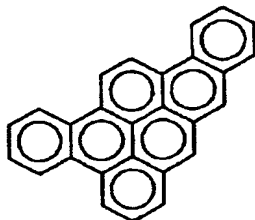
【0082】

【化15】

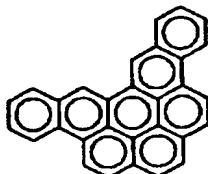
FD-7 ベンゾ (pqr) ペリレン



FD-8 ジベンゾ (ij, rst) ペンタフェン



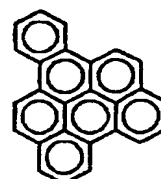
FD-9 トリベンゾ (b, ghi, n) ペリレン



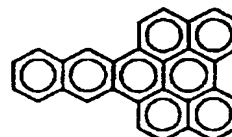
【0083】

【化16】

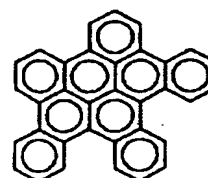
FD-10 トリベンゾ (cd, fg, l) ビレン



FD-11 テトラベンゾ (a, b, cd, pq) ナフタセン



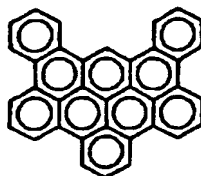
FD-12 ペンタベンゾ (b, e, h, jk, mn) ビレン



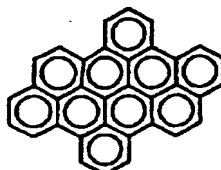
【0084】

【化17】

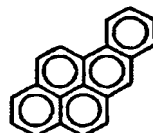
FD-13 テトラベンズ (a, cd, fg, n) アンタントレン



FD-14 テトラベンズ (b, hi, k, qr) アンタントレン

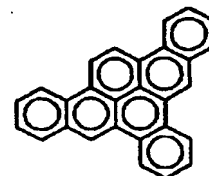


FD-15 ベンゾ (a) ピレン

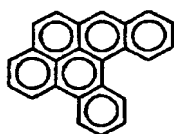


【0085】  
【化18】

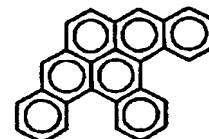
FD-19 トリベンゾ (a, e, i) ピレン



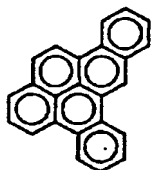
FD-16 ジベンゾ (b, d) ピレン



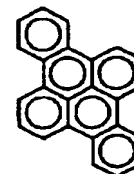
FD-20 トリベンゾ (b, e, h) ピレン



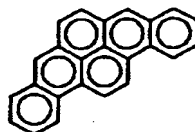
FD-17 ジベンゾ (a, e) ピレン



FD-21 ジベンゾ (e, i) ピレン



FD-18 ジベンゾ (b, h) ピレン



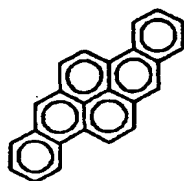
【0086】  
【化19】

【0087】  
【化20】

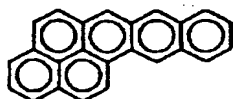
FD-22 ジベンゾ (a, h) ピレン

[0088]

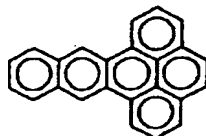
[化21]



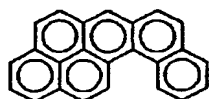
FD-23 ジベンゾ (b, mn) クリセン



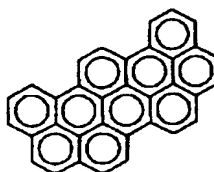
FD-24 ジベンゾ (de, qr) ナфтаセン



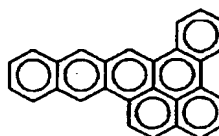
FD-25 ジベンゾ (c, mn) クリセン



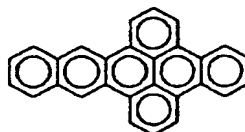
FD-26 テトラベンゾ (hi, j, k, qr) アンタントレン



FD-27 トリベンゾ (a, c, de) ナフセタン



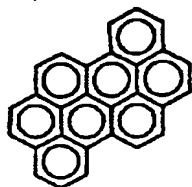
FD-28 ジベンゾ (fg, st) ペンタセン



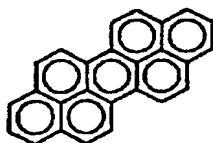
[0089]

[化22]

FD-29 ジベンゾ [hi, pq] アンタントレン



FD-30 ジベンゾ [opq, stu] ピセン



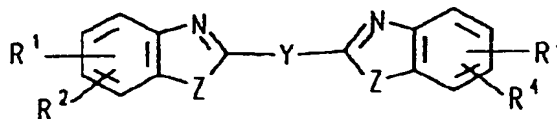
FD-31 ヘキサセン



【0090】これらの五炭素環式芳香環は、有機媒体の他の成分と同様に真空蒸着によって堆積できるという利点を有している。五炭素環式芳香環はそれ自身で発色団を表すので、他の環置換基が存在する必要はない。しかしながら、発色団として五炭素環式芳香環を含有する多くの色素が慣例であり、元来溶液化学における用途のために調製されているので、溶解度や、ある場合には色相の改変を意図した置換基を有している。先に引用したTangら(R-2)が開示している種類の五炭素環式芳香環の各種環置換基が意図される。

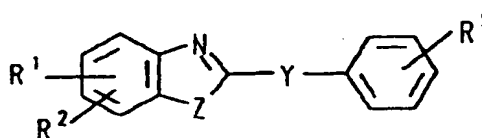
【0091】第一カテゴリーの組合せにおいて式IIのホスト電荷受容体化合物中に五炭素環式芳香族蛍光色素を導入する場合、利点を実現するために必要な蛍光色素の量は非常に少量である。五炭素環式芳香族蛍光色素は、電荷受容性化合物のモルを基準として0.05～5モル%の濃度範囲で導入されることが好ましい。特に好ましい濃度範囲は、電荷受容性化合物を基準として0.2～3モル%であり、そしてほとんどの場合に最適な濃度範囲は、電荷受容性化合物を基準として0.5～2モル%である。

(IV)



または

(V)



【0096】(上式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、及び $R^4$ は

独立に、水素；炭素原子数1～10個の飽和脂肪族、例

【0092】エレクトロルミネセンスの原因となるのは有機媒体208を横断して維持されている電位勾配であるので、できるだけ薄い有機媒体を有する有機EL素子を構築することによって、素子の陽極と陰極との間の電位差が最小であるエレクトロルミネセンスを達成することができる。それゆえ、実用上最も薄い有機媒体が好ましい。典型的には、有機媒体の厚みは1 $\mu$ m未満であり、好ましくは5000オングストローム未満である。有機媒体208の最小厚は成分帯域及び層の最小厚によって決まる。ルミネセンスの消光(quenching)を避けるためには、陰極216と接合部214とを少なくとも300オングストロームの距離で隔離すべきである。すなわち、電子注入及び輸送帯域212の厚みが少なくとも300オングストロームであることが好ましい。構成寸法に関する残る唯一の制限は、連続層を確保するのに必要な最小の層厚である。各層218、220、222、及び224の最小厚は少なくとも20オングストローム、好ましくは少なくとも50オングストロームである。それゆえ、正孔注入及び輸送帯域210を非常に薄くすることができるが、この帯域の厚みも少なくとも300オングストロームであることが好ましい。

【0093】好ましい厚み範囲内で電子注入層222を構築するのに適した薄膜の形成に有用な式Iのオキシ以外の化合物の中に、先に引用した米国特許出願第4,356,429号明細書に開示されている、ブタジエン、例えば1,4-ジフェニルブタジエン及びテトラフェニルブタジエン；クマリン；並びにスチルベン、例えばトランス-スチルベンがある。

【0094】陰極に隣接する層を形成するために使用できるさらに別の薄膜形成性電子注入及び輸送帯域化合物は、蛍光増白剤、とりわけ先に引用した米国特許出願4,539,507号明細書に開示されているものである。有用な蛍光増白剤には、以下の構造式(IV)及び(V)：

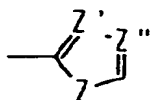
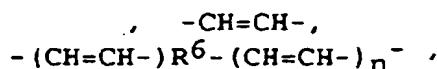
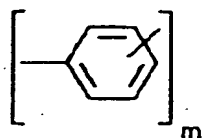
【0095】

【化23】

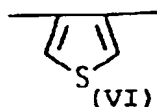
例えばプロピル、t-ブチル、ヘプチルなど；炭素原子数6～10個のアリール、例えばフェニル及びナフチル；またはハロ、例えばクロロ、フルオロなどであるか；あるいは、一緒にされた $R^1$ と $R^2$ または $R^3$ と $R^4$ は、炭素原子数1～10個の少なくとも一種の飽和脂肪族、例えばメチル、エチル、プロピルなどを任意に有する縮合芳香環を完成するのに必要な原子を含んで成り； $R^5$ は炭素原子数1～20個の飽和脂肪族、例えばメチル、エチル、n-エイコシルなど；炭素原子数6～10個のアリール、例えばフェニル及びナフチル；カルボキシル；水素；シアノ；またはハロ、例えばクロロ、フルオロなどであり；但し、式(III)において $R^3$ 、 $R^4$ 、及び $R^5$ のうち少なくとも二つは炭素原子数3～10個の飽和脂肪族、例えばプロピル、ブチル、ヘプチルなどであり；Zは-O-、-NH-、または-S-であり；そしてYは、

【0097】

【化24】



または



【0103】（上式中、Qは-N=または-C(R)=であり；Mは金属、金属酸化物、または金属ハロゲン化物であり；Rは水素、アルキル、アラルキル、アリール、またはアルカリルであり；そして $T^1$ 及び $T^2$ は水

【0098】（上式中、mは0～4の整数であり；nは炭素原子数6～10個のアリレン、例えばフェニレン及びナフチレンであり；そして $Z'$ 及び $Z''$ は独立にNまたはCHである）である）を満足するものが含まれる。本明細書で用いられる「脂肪族」には、置換された脂肪族並びに置換されていない脂肪族が含まれる。置換された脂肪族の場合の置換基には、炭素原子数1～5個のアルキル、例えばメチル、エチル、プロピルなど；炭素原子数6～10個のアリール、例えばフェニル及びナフチル；ハロ、例えばクロロ、フルオロなど；ニトロ；並びに炭素原子数1～5個を有するアルコキシ、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシなど、が含まれる。

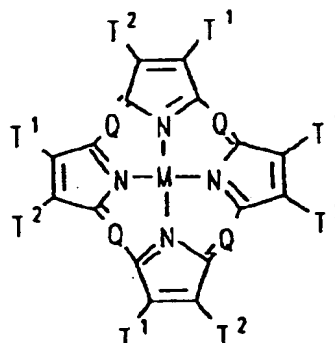
【0099】有用であることが期待されるさらに別の蛍光増白剤が、Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. 5, p. 618-637, 1971に記載されている。薄膜形成性ではないものは、末端環の一方または両方に脂肪族部分を結合することによって薄膜形成性にすることができる。

【0100】本発明の好ましい態様では、ポルフィリン系化合物が有機EL素子200の正孔注入層218を形成する。ポルフィリン系化合物は、ポルフィリン構造を含むまたはポルフィリン構造由来の、天然のまたは合成されたいずれかの化合物である。米国特許出願第3,935,031号または同第4,356,429号明細書（これらの開示を本明細書に参照として取り入れる）に開示されているいずれのポルフィリン系化合物でも使用可能である。

【0101】好ましいポルフィリン系化合物は、構造式(VI)：

【0102】

【化25】



素を表すか、あるいはアルキルまたはハロゲンのような置換基を含有できる不飽和六員環を共に完成する）で示されるものである。好ましいアルキル部分は1～6個の炭素原子を含有し、一方フェニルが好ましいアリール部

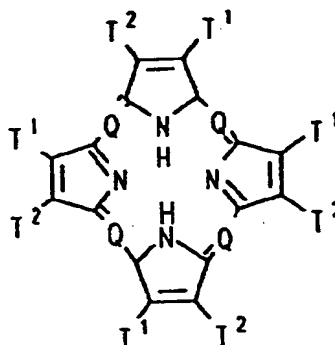
分を構成する。

【0104】別の好ましい態様では、構造式 (VII) に示したように、ポルフィリン系化合物は構造式 (VI) の金 (VII)

属原子を2個の水素で置換した別の化合物である：

【0105】

【化26】



【0106】有用なポルフィリン系化合物の非常に好ましい例は、金属を含有しないフタロシアニンと金属を含有するフタロシアニンである。ポルフィリン系化合物は一般に、そしてフタロシアニンは特にいずれかの金属を含有し得るが、金属が2またはそれ以上の正の原子価数を有することが好ましい。好ましい金属の例として、コバルト、マグネシウム、亜鉛、パラジウム、及びニッケルが挙げられ、そして特に好ましい金属は銅、鉛、及び白金である。

【0107】有用なポルフィリン系化合物の例として、以下の化合物が挙げられる：

PC-1；ポルフィン

PC-2；1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン銅 (II)

PC-3；1, 10, 15, 20-テトラフェニル-21H, 23H-ポルフィン亜鉛 (II)

PC-4；5, 10, 15, 20-テトラキス (ペンタフルオロフェニル) -21H, 23H-ポルフィン

PC-5；珪素フタロシアニンオキシド

PC-6；アルミニウムフタロシアニクロリド

PC-7；フタロシアニン (金属不含有)

PC-8；ジリチウムフタロシアニン

PC-9；銅テトラメチルフタロシアニン

PC-10；銅フタロシアニン

PC-11；クロムフタロシアニフルオリド

PC-12；亜鉛フタロシアニン

PC-13；鉛フタロシアニン

PC-14；チタンフタロシアニンオキシド

PC-15；マグネシウムフタロシアニン

PC-16；銅オクタメチルフタロシアニン

【0108】有機EL素子200の正孔輸送層220が少なくとも一種の正孔輸送性芳香族第三アミンを含有することが好ましい。該第三アミンは、炭素原子 (そのうちの少なくとも1個は芳香環の員である) にのみ結合している三価窒素原子を少なくとも1個含有する化合物であると理解される。ある一態様では、芳香族第三アミン

はアリールアミン、例えばモノアリールアミン、ジアリールアミン、トリアリールアミン、または高分子量アリールアミンであることができる。モノマーのトリアリールアミンが米国特許出願第3, 180, 730号明細書に例示されている。ビニルまたはビニリデン基で置換された及び/または少なくとも一つの活性水素含有基を含有する、他の適当なトリアリールアミンが米国特許出願第3, 567, 450号及び同第3, 658, 520号明細書に開示されている。

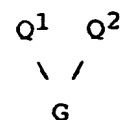
【0109】好ましい種類の芳香族第三アミンは、少なくとも二つの芳香族第三アミン部分を含むものである。

このような化合物には、構造式 (VIII)：

【0110】

【化27】

(VIII)



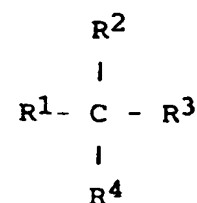
【0111】(上式中、 $Q^1$  及び  $Q^2$  は独立に、芳香族第三アミン部分であり、そしてGは結合基、例えばアリレン、シクロアルキレン、もしくはアルキレン基、または炭素-炭素結合である) で示される化合物が含まれる。

【0112】構造式 (VIII) を満たし且つ二つのトリアリールアミン部分を含有する特に好ましい種類のトリアリールアミンは、構造式 (IX)：

【0113】

【化28】

(IX)



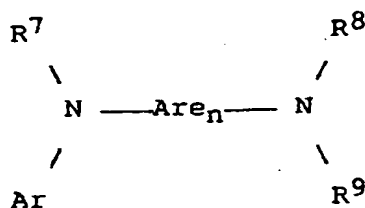
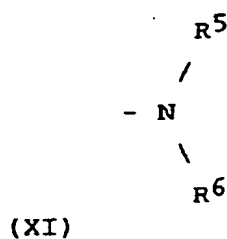


【0114】(上式中、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子、アリール基、またはアルキル基を表すか、あるいは  $R^1$  及び  $R^2$  は一緒にシクロアルキル基を完成する原子を表し；そして  $R^3$  及び  $R^4$  はそれぞれ独立に、構造式 (X)：

【0115】

【化29】

(X)



【0119】(上式中、Are はアリレン基であり、n は1～4の整数であり、そして Ar,  $R^7$ ,  $R^8$ 、及び  $R^9$  は独立に選ばれたアリール基である) で示されるものである。

【0120】上記構造式 (VIII), (IX), (X)、及び (XI) の各種アルキル、アルキレン、アリール、及びアリレン部分は各々、順に置換されていてもよい。典型的な置換基には、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、並びにハロゲン例えばフッ化物、塩化物、及び臭化物が含まれる。各種アルキル及びアルキレン部分は典型的には1～5個の炭素原子を含有する。シクロアルキル部分は3～10個の炭素原子を含有することができるが、典型的には、5、6、または7個の環炭素原子を含有する、例えばシクロベンチル、シクロヘキシル、及びシクロヘプチル環構造である。アリール及びアリレン部分はフェニル及びフェニレン部分であることが好ましい。

【0121】有用な芳香族第三アミンの代表的なものが、米国特許出願第4, 175, 960号及び同第4, 539, 507号明細書に開示されている。Berwick らは、有用な正孔輸送性化合物として、N-置換カルバゾールをさらに開示している。N-置換カルバゾールは、先に開示したジアリール及びトリアリールアミンの環架橋変体として見る事ができる。

【0122】先に引用したVanslykeら (RPA-5) の教示に従うと、上述の芳香族第三アミン中の第三級窒素原子に直接結合しているアリール基の1個以上を、少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族部分に換えることによって、短期及び長期両方の動作期間においてよ

【0116】(上式中、 $R^5$  及び  $R^6$  は独立に、特定のアリール基である) で示されるような、ジアリール置換アミノ基で順に置換されたアリール基を表す) を満たすものである。

【0117】別の好ましい種類の芳香族第三アミンはテトラアリールジアミンである。好ましいテトラアリールジアミンは、アリレン基によって結合されている構造式 (IX) で示されるような二つのジアリールアミノ基を含む。好ましいテトラアリールジアミンには、構造式 (X I)：

【0118】

【化30】

り高い有機EL素子安定性を達成することが可能である。芳香族第三アミンが、(1) 少なくとも二つの第三アミン部分を含んで成り且つ (2) 少なくとも2個の縮合芳香環を含有する芳香族部分を第三アミン部分に結合して含有しているものである場合に、短期間動作 (0～50時間) 及び長期間動作 (0～300時間以上) 両方の最良の組合せが達成される。第三アミンの縮合芳香環部分は、24個以上の炭素原子を含有し得るが、好ましくは10～16個の環炭素原子を含有する。不飽和五及び七員環を六員芳香環 (すなわち、ベンゼン環) に縮合させて有用な縮合芳香環部分を形成することは可能であるが、一般に、縮合芳香環部分が少なくとも2個の縮合ベンゼン環を含むことが好ましい。2個の縮合ベンゼン環を含有する縮合芳香環部分の最も簡単な形態はナフタレンである。それゆえ、好ましい芳香環部分はナフタレン部分である。ナフタレン部分とは、ナフタレン環構造を含有するすべての化合物を包含するものと理解される。一価形では、ナフタレン部分はナフチル部分であり、そして二価形では、ナフタレン部分はナフチレン部分である。

【0123】有用な芳香族第三アミンの例を以下に記載する：

ATA-1；1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) シクロヘキサン

ATA-2；1, 1-ビス (4-ジ-*p*-トリルアミノフェニル) -4-フェニルシクロヘキサン

ATA-3；4, 4'-ビス (ジフェニルアミノ) クァテルフェニル

ATA-4；ビス (4-ジメチルアミノ-2-メチルフ

エニル) フェニルメタン  
 ATA-5; N, N, N-トリ (p-トリル) アミン  
 ATA-6; 4- (ジ-p-トリルアミノ) -4'-  
 [4 (ジ-p-トリルアミノ) スチリル] スチルベン  
 ATA-7; N, N, N', N'-テトラ-p-トリル  
 -4, 4'-ジアミノビフェニル  
 ATA-8; N, N, N', N'-テトラフェニル  
 -4, 4'-ジアミノビフェニル  
 ATA-9; N-フェニルカルバゾール  
 ATA-10; ポリ (N-ビニルカルバゾール)  
 ATA-11; 4, 4'-ビス (N- (1-ナフチル)  
 -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-12; 4, 4'-ビス (N- (1-ナフチル)  
 -N-フェニルアミノ) -p-ターフェニル  
 ATA-13; 4, 4'-ビス (N- (2-ナフチル)  
 -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-14; 4, 4'-ビス (N- (3-アセナフテ  
 ニル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-15; 1, 5-ビス (N- (1-ナフチル) -  
 N-フェニルアミノ) ナフタレン  
 ATA-16; 4, 4'-ビス (N- (9-アントリ  
 ル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-17; 4, 4'-ビス (N- (1-アントリ  
 ル) -N-フェニルアミノ) -p-ターフェニル  
 ATA-18; 4, 4'-ビス (N- (2-フェナント  
 リル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-19; 4, 4'-ビス (N- (8-フルオラン  
 テニル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-20; 4, 4'-ビス (N- (2-ピレニル)  
 -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-21; 4, 4'-ビス (N- (2-ナフタセニ  
 ル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-22; 4, 4'-ビス (N- (2-ベリレニ  
 ル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-23; 4, 4'-ビス (N- (1-コロネニ  
 ル) -N-フェニルアミノ) ビフェニル  
 ATA-24; 2, 6-ビス (ジ-p-トリルアミノ)  
 ナフタレン  
 ATA-25; 2, 6-ビス (ジ- (1-ナフチル) ア  
 ミノ) ナフタレン  
 ATA-26; 2, 6-ビス (N- (1-ナフチル) -  
 N- (2-ナフチル) アミノ) ナフタレン  
 ATA-27; 4, 4'-ビス (N, N-ジ (2-ナフ  
 チル) アミノ) ターフェニル  
 ATA-28; 4, 4'-ビス (N-フェニル-N-  
 [4- (1-ナフチル) フェニル] アミノ) ビフェニル  
 ATA-29; 4, 4'-ビス (N-フェニル-N-  
 (2-ピレニル) アミノ) ビフェニル  
 ATA-30; 2, 6-ビス (N, N-ジ (2-ナフチ  
 ル) アミノ) フルオレン

ATA-31; 4, 4'-ビス (N, N-ジ-p-トリ  
 ルアミノ) ターフェニル

ATA-32; ビス (N-1-ナフチル) (N-2-ナ  
 フチル) アミン。

【0124】内部接合形有機EL素子の陽極及び陰極は  
 それぞれ、便利な従来のいずれかの態様、例えば米国特  
 許出願第4, 885, 211号明細書 (その開示を本明  
 細書に参照として取り入れる) に開示されている各種態  
 様のいずれでもとり得る。好ましい透明陽極は導電性酸  
 化物、例えばインジウム錫酸化物 (ITO) で形成され  
 る。陽極が光透過性であることを意図しない場合には、  
 少なくとも4. 0eVの仕事関数を示す広い範囲にわたる  
 金属のいずれからでも陽極を形成することができる。好  
 ましい陰極は、4. 0eV未満の仕事関数を有する金属  
 と、別の一種の金属、好ましくは4. 0eVを超える仕事  
 関数を有する金属との組合せから構成されているもので  
 ある。高い及び低い仕事関数の金属は、陰極の残部を形  
 成している別の金属、好ましくは高い仕事関数の金属

(例えば、仕事関数が>4. 0eVである金属) を有する  
 仕事関数金属の<1%~>99%にわたる非常に幅広い  
 比率で使用できる。米国特許出願第4, 885, 211  
 号明細書に記載されているMg: Ag系陰極が、好まし  
 い陰極構成の一つに含まれる。マグネシウムが少なくと  
 も0. 05% (好ましくは少なくとも0. 1%) を占  
 め、アルミニウムが少なくとも80% (好ましくは少な  
 くとも90%) を占めるアルミニウム及びマグネシウム  
 陰極が、別の好ましい陰極構成に含まれる。アルミニウ  
 ム及びマグネシウム陰極は、先に引用したVanslykeら  
 (RPA-1) の主題である。意図される別の陰極構成  
 が、先に引用したScozzafavaら (RPA-4) に開示さ  
 れており、その中で陰極は、少なくとも80%のインジ  
 ウムと低い仕事関数の金属、例えばマグネシウムとを含  
 有する熔融金属粒子から構成されている。好ましい態様  
 では、金属粒子の平均直径は1μm未満であり、そして  
 変動係数は20%未満である。

【0125】陰極は、少なくとも一種の低い (4. 0eV  
 未満の) 仕事関数の金属を効率化のために含有しなければ  
 ならないので、陰極は、低い仕事関数の金属を酸化から  
 保護する構成から利益を得る。先に引用したLittman  
 ら (RPA-2) が教示している陰極を組み立てることが  
 特に意図される。この配置では、有機媒体と接触して  
 いる陰極部分は、仕事関数<4. 0eVを示す金属を少な  
 くとも一種含有する。陰極は、少なくとも一種のアルカ  
 リ土類金属または稀土類金属を含有するキャッピング層  
 をさらに含む。仕事関数<4. 0eVを示す陰極中の金属  
 は、キャッピング層中のアルカリ土類または稀土類金属  
 よりも高い仕事関数を有するように選ばれる。

【0126】先に引用したVanSlyke (RPA-3) が教  
 示している陰極を構築することも意図される。この構成  
 では、陰極は仕事関数<4. 0eVを示す (アルカリ金属

以外の) 金属を少なくとも一種含有し、そして保護層が、仕事関数4.0~4.5 eVを示す金属と、有機エレクトロルミネセント媒体の少なくとも一種の有機成分、好ましくはスチルベンまたはキレート化オキシノイド化合物とを含んで成る陰極を被覆している。

【0127】

【実施例】本発明とその利点は、以下の特別の例によってよりよく認識され得る。

【0128】実施例1 青色発光有機EL素子

本発明の要件を満たす有機EL素子を、以下の方法で構築した：

(a) インジウム錫酸化物(ITO)が被覆されているガラス基板を、市販の洗剤中で超音波洗浄し、脱イオン水でリンスし、トルエン蒸気で脱脂し、そして強酸化剤に暴露した。

(b) 厚み375オングストロームの銅フタロシアニン(CuPc)の正孔注入層を、タンタルのポート形試料容器から真空蒸発させることによって、基板のITOの上に堆積させた。

(c) そのCuPc層の上に、厚み375オングストロームの4,4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ピフェニルの正孔輸送層を、同様にタンタルのポート形試料容器から真空蒸発させることによって堆積させた。

(d) その正孔輸送層の上に、BA-1の青色発光層(300オングストローム)を堆積させた。この化合物も同様にタンタルのポート形試料容器から真空蒸発させた。

(e) そのBA-1層の上に、厚み300オングストロームのアルミニウムトリスオキシンの電子注入層を、再度タンタルのポート形試料容器からの真空蒸発によって

表 1

実施例	BA #	発光極大	EL効率 (w/A)	ILO (時間)	
				1/2	3/4
1	1	486 nm	0.034	55	230
2	2	480 *	0.034	60	263
3	3	479 *	0.016	68	268

\* スペクトルは図4と本質的に同一であり、ピーク的位置のみが異なった。

【0134】実施例4及び5 対照用青色発光有機EL素子

実施例1及び3と同様の二種類の有機EL素子を構築したが、但しアルミニウムトリスオキシ層(e)を省略し、且つ層(d)の厚みを600オングストロームに増加した。どちらの有機EL素子も青色発光したが、実施例1及び3の対応する素子と比べるとエレクトロルミネセント効率は著しく低下した。また、対照用有機EL素子は、20 mA/cm<sup>2</sup>の電流レベルを供給するのにさらに3ボルトを要した。素子特性を表2にまとめる。

【0135】

堆積させた。

(f) そのアルミニウムトリスオキシ層の上に、Mg対Agの原子比率が10:1の厚み2000オングストロームの陰極を真空蒸着で形成させて、有機EL素子を完成した。

【0129】動作時には、有機EL素子は490 nmに極大発光を有する青色発光を示した。有機EL素子の発光スペクトル分布を図4に示す。発光の色度を、図1の点E-1 (x=0.202; y=0.325)に示す。

【0130】エレクトロルミネセント効率(電流密度20 mA/cm<sup>2</sup>で測定したときの、電流に対する素子の発光出力)は0.034 W/Aであった。20 mA/cm<sup>2</sup>における駆動電圧は9.4ボルトであった。

【0131】一定電流20 mA/cm<sup>2</sup>で有機EL素子の安定性試験を行った。初期強度は、実用上必要とされるレベルを十分に上回る0.68 mW/cm<sup>2</sup>を示した。光の強度は徐々に低下し、連続動作約55時間後には50%の低下率を、そして230時間後には75%の低下率を示した。これは、持続した高いレベルの光出力を例示した。

【0132】実施例2及び3 各種青色発光有機EL素子

BA-1をBA-2またはBA-3に置き換えることを除いて、実施例1と同様に別の有機EL素子を構築した。表1に、発光極大、EL効率、及び安定性を示し、比較のために実施例1のデータも記載した。各有機EL素子の安定性は実施例1の素子に匹敵するものであり、20 mA/cm<sup>2</sup>の連続動作において、初期の光出力(ILO)の50%低下を約50時間後に、75%低下を約250時間後に示した。

【0133】

表 2

実施例	BA #	発光極大	EL効率 (w/A)
4	1	490 nm	0.0094
5	3	476 *	0.0092

\* スペクトルは図4と本質的に同一であり、ピーク的位置のみが異なった。

【0136】表1と表2を比較することによって、本発明の要件を満たす実施例1~3の有機EL素子の優れた性能が明かである。

【0137】実施例6 対照用緑色発光有機EL素子  
実施例1と同様に有機EL素子を構築したが、但し青色発光層を省略し、且つアルミニウムトリスオキシ層の

厚みを600オングストロームに増加した。得られた素子は535nmに発光極大を有する緑色光を発した。発光の色度を図1の点C-6 ( $x=0.315$ ;  $y=0.550$ ) に示す。エレクトロルミネセント効率は、実施例1及び2の有機EL素子よりも実質的に低い0.022 W/Aであった。

【0138】実施例7 対照用緑色発光有機EL素子  
実施例6を繰り返したが、但しアルミニウムトリソキシンの代わりにアルミニウムトリス(5-メチルオキシ)ンを使用した。発光の色度を図1の点C-7 ( $x=0.412$ ;  $y=0.560$ ) に示す。極大発光は56

0nmで示された。エレクトロルミネセント効率は、0.008 W/Aであった。素子は黄緑色光を発し、その効率は実施例1～3の青色発光素子よりも実質的に低いものであった。

【0139】実施例8～12 より短波長の発光を獲得するためのドーピング

実施例1と同様にして一連の有機EL素子を構築したが、但しBA-1を基準として0.25～4モル%にわたる種々の量のペリレン(FD-1)をBA-1にドーブした。その結果を以下の表3及び表4にまとめた。

【0140】

表 3

実施例	ドーバント (モル%)	発光極大 (nm)	C.I.E. X	Coord. Y
1	0	486	0.20	0.33
8	0.25	452	0.19	0.27
9	0.50	452	0.16	0.21
10	1.00	452	0.16	0.21
11	2.00	452	0.17	0.21
12	4.00	452	0.19	0.30

【0141】表3から明白なことは、BA-1を基準として0.25～4モル%にわたる全濃度範囲のFD-1が、実施例8～12の有機EL素子の発光色相を短波長側へ有効に移動させたことである。図1の点E-3はx

=0.16,  $y=0.21$ を表す。このデータは、0.2～3モル%の濃度範囲が好ましく、中でも0.5～2モル%が最適であることを示している。

【0142】

表 4

実施例	EL効率 (W/A)	ボルト 20mA/cm <sup>2</sup>	ILO mW/cm <sup>2</sup>	1/2 ILO 時間
1	0.034	9.4	0.68	55
8	0.033	測定なし	0.66	138
9	0.030	9.3	0.60	162
10	0.024	9.4	0.48	275
11	0.023	9.1	0.46	測定なし
12	0.021	9.3	0.42	462

【0143】表4を見ると、ドーバント濃度が増加するにつれて有機EL素子の全体効率がいくらか低下しているが、それを補って余りあるほどの非常に著しい安定性の向上が実現されている。

【0144】

【発明の効果】本発明は、高いレベルの効率と高いレベルの安定性とを共に示し、しかも発光をより短波長へ移動させた青色発光有機EL素子を提供するという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】説明のための特別な色領域を有する1931 C.I.E. 色度図である。

【図2】従来の緑色発光有機EL素子を示す略線図である。

【図3】本発明の要件を満たす青色発光有機EL素子の略線図である。

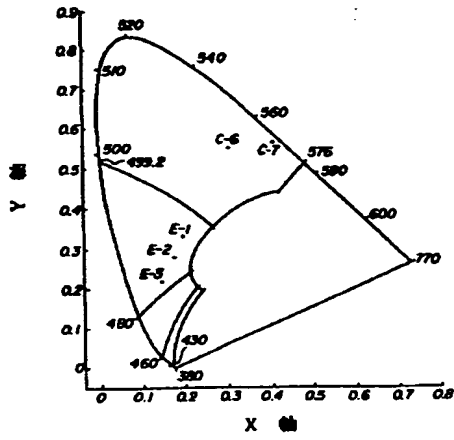
【図4】発光波長に対して正規化強度をプロットしたグ

ラフである。

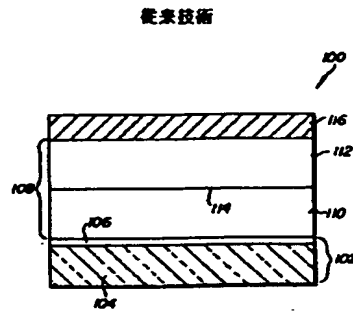
【符号の説明】

100…緑色発光有機EL素子  
102, 202…陽極  
104, 204…透明基板  
106, 206…透明導電性層  
108, 208…有機媒体  
110, 210…正孔注入及び輸送帯域  
112, 212…電子注入及び輸送帯域  
114, 214…接合部  
116, 216…陰極  
200…青色発光有機EL素子  
218…正孔注入層  
220…正孔輸送層  
222…電子注入層  
224…電子輸送層

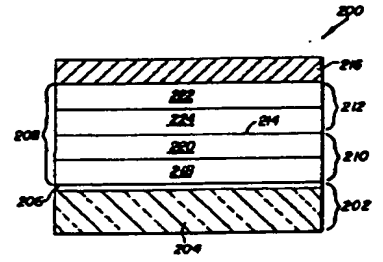
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

